

UNSATURATED POLYESTER RESIN COMPOSITION

Publication number: JP63268722

Publication date: 1988-11-07

Inventor: ITOYAMA HIROMASA; KANO SABURO

Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS

Classification:

- international: **C08F299/04; C08L67/06; C08F299/00; C08L67/00;**
(IPC1-7): C08F299/04; C08L67/06

- european:

Application number: JP19870103221 19870428

Priority number(s): JP19870103221 19870428

Report a data error here

Abstract of JP63268722

PURPOSE:To obtain the titled composition having excellent surface hardness, heat-resistance and weather resistance and useful as an artificial marble, bathtub, heat-resistant vessel, etc., by compounding an unsaturated polyester resin with a spiro-glycol di(meth)acrylate. **CONSTITUTION:**The objective composition is composed of (A) an unsaturated polyester resin [preferably produced by the polycondensation of an alpha,beta-unsaturated dibasic acid (anhydride) and glycols] and (B) a spiro-glycol diacrylate and/or a spiro-glycol dimethacrylate. The amount of the component B is preferably 5-50pts.wt. based on 100pts.wt. of the component A.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭63-268722

⑤ Int.Cl.⁴

C 08 F 299/04

C 08 L 67/06

識別記号

1 0 1
M S S

庁内整理番号

7445-4J

④ 公開 昭和63年(1988)11月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 不飽和ポリエステル樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-103221

⑰ 出 願 昭62(1987)4月28日

⑱ 発 明 者 糸 山 弘 征 大阪府泉南郡熊取町大字小垣内274-197

⑲ 発 明 者 狩 野 三 郎 大阪府泉南郡熊取町大久保819-17

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

不飽和ポリエステル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A)不飽和ポリエステル樹脂と(B)スピログリコールジアクリレート及び／又はスピログリコールジメタクリレートとからなる不飽和ポリエステル樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、不飽和ポリエステル樹脂組成物に関し、特に表面硬度、耐熱性、耐候性に優れた人造大理石、浴槽、耐熱容器などに有用な不飽和ポリエステル樹脂組成物に関する。

(従来技術及び問題点)

従来から不飽和ポリエステル樹脂は、優れた耐水性、機械強度のため、浴槽、洗面カウンター、キッチンカウンター、テーブル等に使われているが、しかし、アクリル樹脂、メラミン樹脂等の他の材料に比べて、表面硬度が低く傷つきやすい

ため、汚れ易く、耐熱性、耐候性にも問題があった。従来表面硬度を上げるには、充填剤を多量に使用するが、又は硬度の高い充填剤を使用するなどの組成物が用いられている。成形、加工法では、成形品の表面にハードコート塗装することが実施されている。しかし前者は、成形性や、外観、強度、物性が悪くなる傾向がある。後者は塗装工程による生産性が悪いこと、コストアップ、又は塗料との密着性などの問題がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明はかかる欠点を改善すべく種々研究した結果本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、(A)不飽和ポリエステル樹脂と(B)スピログリコールジアクリレート及び／又はスピログリコールジメタクリレートとからなる不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供するものである。
(構成)

本発明は、前記(A)、(B)両成分を溶解、又は混練して組成物を構成する。更に、硬化触媒、硬化促進剤、充填剤、強化材及び内部離型剤、着色剤、

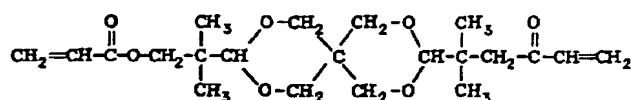
増粘剤及び低収縮化剤等を必要に応じて混合して使用する。特に硬化触媒の添加は望ましい。

不飽和ポリエステル樹脂(A)とスピログリコールジアクリレート又はスピログリコールジメタクリレート(B)との溶解又は混練は、常温又は高温でもよく、添加方法も、樹脂又はコンパウンド中に添加しても良い。

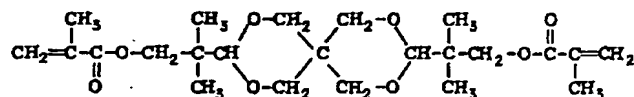
本発明は、スピログリコールジアクリレート及び／又はスピログリコールジメタクリレート(B)が、組成物中で単独で重合するか、不飽和ポリエステル、スチレンモノマー等の α,β -不飽和単量体と共重合することによって、表面硬度が向上すると共に耐熱性、耐候性も向上するものと考えられる。

本発明の組成物は、常温硬化、高温硬化でも効果が発揮でき、表面硬度、耐熱性、耐候性が向上すると共に硬化時の発熱温度が低下する事により、耐クラック性が良く成形性にも優れている。

本発明のスピログリコールジアクリレート(B)は、



で示す構造式の化合物で融点105~125℃の範囲のものである。又スピログリコールジメタクリレート(B)は、



で示す構造式の化合物で融点80~95℃の範囲のものである。スピログリコールジアクリレート及び／又はスピログリコールジメタクリレート(B)の添加量は不飽和ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して3重量部以上、好ましくは5重量部以上、特に5~50重量部である。3重量部未満で性能が向上しない。スピログリコールジアクリレート又はスピログリコールジメタクリレート(B)は、各々単独又は、併用して(A)成分と使用することができる。

またこれら(B)成分は、スチレンモノマー等の α,β -不飽和単量体に対して50重量部以上添加して使用することができる。

本発明の不飽和ポリエステル樹脂(A)としては、 α,β -不飽和二塩基酸またはその酸無水物と、芳香族飽和二塩基酸またはその酸無水物と、グリコール類の重縮合によって製造され、場合によっては酸成分として脂肪族あるいは脂環族飽和二塩基酸を併用して製造された不飽和ポリエステル30~80重量部を、 α,β -不飽和単量体70~20重量部に溶解して得られるものが挙げられるが、その他に不飽和ポリエステルの末端をビニル変性したもの、およびエポキシ骨格の末端をビニル変性したビニルエステル等も含まれるものとする。

α,β -不飽和二塩基酸またはその酸無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ジトラコン酸、クロルマレイン酸およびこれらのエステル等があり、芳香族飽和二塩基酸またはその酸無水物としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ヘロゲン化無水フタル酸およびこれらのエステル等があり、

脂肪族あるいは脂環族飽和二塩基酸としては、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、グルタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびこれらのエステル等があり、それぞれ単独あるいは併用して使用される。グリコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、エチレングリコールカーボネート、2,2-ジ(4-ヒドロキシプロポキシ)フェニルプロパン等が挙げられ、単独あるいは併用で使用されるが、その他にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の酸化物も同様に使用できる。またグリコール類と酸成分の一部としてポリエチレンテレフタレート等の重縮合物も使用できる。 α,β -不飽

和単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ビニルナフタレン、エチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニル化合物およびジアリルフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルシアネート等のアリル化合物などの不飽和ポリエステルと架橋可能なビニルモノマーあるいはビニルオリゴマー等が挙げられ、単独あるいは併用で使用されるが、一般的にはスチレンが使用される。

増粘剤は不飽和ポリエステルが有する水酸基、カルボキシル基やエステル結合等と化学的に結合して線状または一部交叉結合を生じせしめて分子量を増大させ、不飽和ポリエステル樹脂を増粘させる性質を有するもので、例えばトルエンジイソシアネートの如きジイソシアネート類、アルミニウムイソプロポキシド、チタンテトラブトキシの如

水酸化アルミニウム、セルロース系、珪砂、川砂、寒水石、大理石屑、碎石など公知のものが挙げられ、なかでも硬化時半透明性を与えるのでガラス粉、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどが好ましい。

硬化触媒としては、不飽和ポリエステル樹脂に作用するもので、例えばアゾイソブチロニトリルのようなアゾ化合物、ターシャリーブチルパーベンゾエート、ターシャリーパーオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物等を挙げることができ、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して通常0.3～3重量部の範囲で用いることができる。

硬化促進剤としては、有機酸の金属塩類特にコバルト塩、例えばナフテン酸コバルト、オクテル酸コバルト、アセチルアセトンコバルト等が使用される。

内部離型剤としては、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の如き高級脂肪酸や高級脂肪酸エステル、アルキルリン酸エステル等の従来公知のもの

き金属アルコキシド類、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ベリリウム等の如き2価金属の酸化物、水酸化カルシウムの如き2価金属の水酸化物等を挙げることができる。増粘剤の使用量は不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して通常0.2～10重量部、好ましくは0.5～4重量部の割合である。そして必要ならば水の如き極性の強い物質を増粘助剤として少量使用することができる。

着色剤としては、従来公知の有機および無機の染料料がいずれも使用できるが、なかでも耐熱性、透明性に優れ、かつ不飽和ポリエステル樹脂の硬化を著しく妨害することのないものが好ましい。

本発明で使用される強化材としては、一般にはガラス繊維が挙げられるが、その他にビニロン、ポリエステル、フェノール等の有機繊維、アスベスト、カーボンファイバーなども挙げられる。

充填剤としては、炭酸カルシウム粉、クレー、アルミナ粉、珪石粉、タルク、硫酸バリウム、シリカパウダー、ガラス粉、ガラスビーズ、マイカ、

を挙げることができ、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して通常0.5～5重量部の割合で用いることができる。

低収縮化剤としては、熱可塑性樹脂で、具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の低級アルキルエステル類、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニルなどの単量体の単独重合体又は共重合体類、前記ビニル単量体の少なくとも1種と、ラウリルメタクリレート、イソビニルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、セチルステアリルメタクリレートよりなる単量体の少なくとも1種の共重合体などの油、セルロースアセテートブチレート及びセルロースアセテートプロピオネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、飽和ポリエステルなどを挙げることができる。

(効果)

本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物は、常温硬化から高温硬化まで使用でき、注型、押出成形、ハンドレイアップ、プレス成形に供することができる。

本発明の組成物によって得られた成形品は、表面硬度、耐熱性、耐候性に優れる為工業部品、住設器機例えば浴槽、カウンター、テーブル等前記の性質の必要とされる物に^{使用}できる。

以下本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。特に断わりのない限り「部」、「%」は重量基準である。

実施例 1

無水マレイン酸 2 モル、無水フタル酸 1 モル、プロピレングリコール 3.05 モルを常法により酸価 30 の不飽和ポリエステルを得た。この不飽和ポリエステル 100 部に対し、0.01 部のヒドロキノンを加えたのち、65 部のステレンモノマーに溶解して、液状の不飽和ポリエステル樹脂を得た。これを樹脂(A)とする。得られた樹脂(A) 100

硬化時間：5 分（厚み 3 mm）で成形し硬化物を得た。硬化物 5 ～ 7 の表面硬度、耐熱性、耐候性の試験結果を第 1 表に示した。

比較例 1

樹脂(A) 100 部、0.6 % ナフテン酸 - コバルト 1.0 部、MEKPO 1.0 部、エアロジル 2 部を用いて、実施例 1 と同様な方法で組成物を作成し硬化物 8 と第 1 表の配合により同様に硬化物 9 を得た。第 1 表に試験結果を示した。

比較例 2

樹脂(B)を用いて第 1 表の 5 ～ 7 の配合で実施例 2 と同様な方法で硬化物 10、11 を作成し、試験結果を第 1 表に示した。

部に対してスピログリコールジアクリレート 5 部を添加し組成物(1)とし、更に、0.6 % ナフテン酸 - コバルト 1 部、MEKPO 1 部、エアロジル 2 部を添加攪拌して、ガラス板の上に 1 mm 厚みに塗布し 40℃、60 分で硬化させ、硬化物 1 を得た。硬化物 1 と同様な方法で第 1 表に示す配合にて硬化物 2 ～ 4 を得て、各々の表面硬度、耐候性、耐熱性の試験結果を第 1 表に示した。

実施例 2

無水フタル酸 2 モル、イソフタル酸 1 モル、プロピレングリコール 3.05 モルから常法により酸価 30 の不飽和ポリエステルを得た。

この不飽和ポリエステル 100 部に対し、0.01 部のヒドロキノンを加えたのち、65 部のステレンモノマーに溶解して液状の不飽和ポリエステル樹脂を得た。これを樹脂(B)とする。

この樹脂(B)を用いて第 1 表の 5 ～ 7 の配合で組成物(5)～(7)を作成して、40～50℃24 時間熟成した後 300×300 mm 角平板金型を用いて、硬化条件；温度 140～145℃、圧力 100 kg、

第 1 表

	硬化物 名	実 施 例							比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
配 合	樹 脂 (A)	100	100	100	100	100			100	100	100	
	樹 脂 (B)						100	100				100
	SG-DA 注1	5	10	30		20	20					
	SG-DMA 注2		10		20			20				
	多官能アクリレート注3									5		
	0.6%ナフテン酸-C ₆	1.0	1.0	1.0	1.0				1.0	1.0		
	MEKPO 注4	1.2	1.2	1.2	1.2				1.2	1.2		
	エアロゾル	2.0	2.0	2.0	2.0				2.0	2.0		
	炭酸カルシウム					150	150	150			150	150
	ステアリン酸-亜鉛					20	20	20			20	20
	t-BPZ 注5					1.0	1.0	1.0			1.0	1.0
	酸化マグネシウム					1.0	1.0	1.0			1.0	1.0
	13mm長ガラスチップ					30	30	30			30	30
試 験 結 果	注-6 パーコル硬度934-1	51	58	60	60	63	65	65	40	45	45	50
	鉛筆硬さ	3 ^H	5 ^H	6~7 ^H	5~6 ^H	5 ^H	5~6 ^H	5~6 ^H	2 ^H	3 ^H	2~3 ^H	3 ^H
	熱変形温度(℃)	118	132	150	141	220	235	230	95	97	180	181
	耐シガレット性	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	×
	耐熱性 230℃ 30分	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×
	耐候性 ΔE	3.5	2.5	1.5	1.9	2.5	2.6	1.8	5.5	4.0	5.3	5.9

注 - 1 SG-DA : スビログリコールジアクリレート

注 - 2 SG-DMA : スビログリコールジメタクリレート

注 - 3 1,6-ヘキサジオールジメタアクリレート

注 - 4 MEKPO : メチルエチルケトンパーオキサイド

注 - 5 t-BPZ : ターシャリアチルパーオキサイド

注 - 6 試験方法

(1) パーコル硬度934-1 : JIS-K-6911にて測定した。

(2) 鉛筆硬さ : 鉛筆硬度法にて測定した。

(3) 熱変形温度 : JIS-K-6911にて測定した。

(4) 耐シガレット性 : JIS-K-6902にて測定した。
○ : 変化なし、△ : やや黄変した
× : 黄変した

(5) 耐熱性 : JIS-K-6911にて測定

○ : ふくれない、△ : ややふくれあり、× : 大きなふくれあり

(6) 耐候性 : ウェザメータで200時間処理時の色差ΔEを測定した。

第1表の結果より本発明の硬化物は、硬度、耐シガレット性、耐熱性、耐候性に優れていることを確認した。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

特開昭63-268722

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)10月21日

【公開番号】特開昭63-268722

【公開日】昭和63年(1988)11月7日

【年通号数】公開特許公報63-2688

【出願番号】特願昭62-103221

【国際特許分類第5版】

C08F 299/04 MSS 7442-4J

283/01

手続補正書

平成6年4月5日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許第103221号

2. 発明の名称

不飽和ポリエステル樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174

東京都板橋区板下三丁目3番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 高橋 武光

4. 代理人

〒103

東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京 (03) 5203-7757

(8876) 弁護士 高橋 勝利



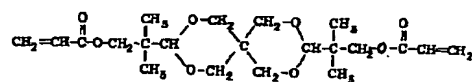
5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第4頁第1行の構造式を

「



」

と補正する。

以上

